

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-162473

(43)Date of publication of application : 12.07.1991

(51)Int.Cl.

C09J133/08

(21)Application number : 01-302213

(71)Applicant : NIPPON CARBIDE IND CO INC

(22)Date of filing : 22.11.1989

(72)Inventor : YAMAZAKI KAZUHIRO
SUZUKI TAKASHI
ODA SUMIHISA

(54) WATER-BASED PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVE COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the title composition good in balance among tack, normal adhesive force, cohesive force, etc., comprising a specific acrylic copolymer and, if needed, a specific ethylene-vinyl acetate-acrylic copolymer.

CONSTITUTION: The objective composition giving high adhesive force to dew- condensed surfaces, comprising (A) 100 pts.wt. of an acrylic copolymer from (1) 50-99wt.% of an acrylic ester of formula I, (2) 0.5-5wt.% of a (meth)acrylic ester of formula II, (3) 0-2wt.% of a 3-6C α,β-unsaturated (di)carboxylic acid, and (4) 0-50wt.% of another comonomer and (B) 0-50 pts.wt. of a second acrylic copolymer from (5) 5-40wt.% of ethylene, (6) 5-60wt.% of vinyl acetate, (7) 15-70wt.% of a (meth)acrylic ester of formula III, and (8) 0-10wt.% of another comonomer.

$$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOR}^1$$

I

$$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{R}^2)-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{R}^3)-\text{COOR}^4$$

II

$$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOR}^5$$

A

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-162473

⑬ Int.Cl.⁵

C 09 J 133/08

識別記号

JDD

庁内整理番号

8016-4J

⑭ 公開 平成3年(1991)7月12日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全18頁)

⑮ 発明の名称 水性感圧接着剤組成物

⑯ 特 願 平1-302213

⑰ 出 願 平1(1989)11月22日

⑱ 発 明 者 山 崎 一 浩 神奈川県平塚市公所440-1 コーポ場の内201号
 ⑱ 発 明 者 鈴 木 貴 史 神奈川県平塚市公所388-1 日本カーバイド工業株式会
 社 湘南寮
 ⑱ 発 明 者 小 田 純 久 神奈川県高座郡寒川町岡田62 ベルテ寒川203号
 ⑲ 出 願 人 日本カーバイド工業株 東京都千代田区丸の内3丁目3番1号
 式会社

明 細 書

1. 発明の名称

水性感圧接着剤組成物

2. 特許請求の範囲

(1) 下記(A)並びに(B)、

(A) 下記(a)～(d)〔但し、(a)～(d)の合計を
100重量%とする〕、(a) 一般式 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOR}^1$

〔ただし、式中 R^1 は $\text{C}_1\sim\text{C}_{10}$ の直鎖もしくは
は分枝アルキル基を示す〕

で表され、その単独重合体のガラス転移点
が -30°C 以下であるアクリル酸エステル 50
～99重量%、

(b) 一般式 $\text{CH}_2=\text{CR}^2-\text{COO}-(\text{R}^3)_m-(\text{R}^4)_n-\text{R}^5$

〔ただし、 R^2 はHまたは CH_3 、 R^3 、 R^4 は互い
に相異なる $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ の直鎖もしくは分枝
アルキレン基、 R^5 は $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ の直鎖もしくは
は分枝アルキル基を示し、 m は1～30、 n
は0～30の整数であって、 $m+n$ は1～30で
ある

で表されるアクリル酸またはメタクリル酸
エステル 0.5～5重量%、

(c) $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ の α 、 β -不飽和モノ-またはジ-
カルボン酸 0～2重量%、及び、

(d) 上記(a)～(c)の単量体と共重合可能な、

上記(a)～(c)以外の単量体 0～50重量%、
からなる共重合体であって、ゲル含量が40重
量%以上であり、且つ、ガラス転移点が -40
 $^\circ\text{C}$ 以上であるアクリル系共重合体 100重量部、
並びに、

(B) 下記(i)～(ii)〔但し、(i)～(ii)の合計を
100重量%とする〕、

(i) エチレン 5～40重量%、

(ii) 酢酸ビニル 5～60重量%、

(A) 一般式 $\text{CH}_2=\text{CR}^2-\text{COOR}^3$

〔但し、 R^2 はHまたは CH_3 、 R^3 は $\text{C}_1\sim\text{C}_{10}$ の
直鎖もしくは分枝アルキル基を示す

で表されるアクリル酸またはメタクリル酸エ
ステル 15～70重量%、及び、

(ii) 上記(i)～(ii)の単量体と共重合可能な、

特開平3-162473 (2)

該(4)～(A)以外の共重合体 0～10重量%、
 からなる共重合体であって、そのガラス転移
 点が-30℃以下であるエチレン・酢酸ビニル・
 アクリル系共重合体 0～50重量%、
 を有効成分として含有してなることを特徴とす
 る水性感圧接着剤組成物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、例えば、冷蔵庫等から取り出した冷
 凍食品の表面などのように、結露した表面に対し
 ても優れた接着力を有するとともに、ポリオレフ
 インのような非極性ポリマーのフィルム又は成形
 品などの被着体に対し、優れた接着力、特に、優
 れた曲面接着性や低温接着性を有し、且つ、タッ
 ク、凝集力および各種の被着体への接着力などの
 感圧接着剤としての性質をバランスよく兼備し、
 さらに、例えば、夏場の倉庫内貯蔵など高温履歴
 によっても高い接着力を保持し得るような感圧接
 着剤組成物に關し、詳しくは、末端がアルキルエ

ーテル化された(ポリ)オキシアルキレン鎖を有す
 る特定単量体を特定量共置した特定のアクリル系
 共重合体及び必要に応じて特定のエチレン・酢酸
 ビニル・アクリル系共重合体を含有してなる水性
 感圧接着剤組成物に關する。

〔従来の技術〕

冷凍食品等の低温状態に置かれた物は、それを
 冷蔵庫などから取り出してブライシート等の感
 圧接着シートを貼付しようとしても、その表面が
 結露するために接着しにくくなるという問題があ
 り、従来よりこのような結露した表面に対しても
 良好な接着性を有する感圧接着剤の開発が要望さ
 れていた。

このような問題を解決するために、例えば水性
 感圧接着剤にポリビニルアルコール、セルロース
 誘導体、アクリル系ポリマー等親水性高分子の
 水溶液を配合した組成物が知られている。しかし
 ながら、これらの組成物では、まだ結露面の接着
 性が不十分であったり、タックが不足していたり、
 また、得られた組成物が経時的に分離沈降するな

ど、実用上多くの問題点を残していた。

また、水、露、氷などの付着面への接着性を向
 上させることを目的の一つとする、オキシアルキ
 レン鎖を有する単量体を共重合した水性アクリル
 系感圧接着剤も知られており、例えば、特開昭50-
 65535号公報には、

「(A)炭素数4～12のアルキル基を有するアクリル
 酸および/またはメタクリル酸のアルキルエステ
 ル40～98重量%、(B)一般式

$$\text{CH}_2=\overset{\text{R}^1}{\text{C}}-\text{COO}(\text{R}^2-\text{O})_n\text{H} \quad (\text{式中}\text{R}^1\text{は水素原子またはメ}$$

チル基、 R^2 はエチレン基またはプロピレン基、 n は
 R^2 がエチレン基の場合は2～30であり、 R^2 がプロ
 ピレン基の場合は3～15を要す。)で示される化
 合物2～30重量%および(C)(A)、(B)両成分以外の
 ビニル化合物0～58重量%とからなる共重合体を
 主成分とする乾涇両面用感圧性接着剤組成物。」
 に關して記載されている。

しかしながらこの提案に用いられるオキシアル
 キレン鎖を有する単量体(B)は、上記のごとく本

発明のものとは異なりオキシアルキレン鎖の末端
 がアルキルエーテル化されていないものであり、
 また一般にその使用量も多く、例えば、該提案の
 実施例では全単量体中10重量%以上を用いている。
 このような改提案実施例の接着剤組成物から形成
 される感圧接着剤層は、接着力、特に非極性ポリ
 マーへの接着力及び例えば、10～20μ程度の程
 の小さい粒状の成形品やエッチングを有する成形品
 等への曲面接着性が極めて不十分である。

また更に、本発明において、末端がアルキルエ
 ーテル化されたオキシアルキレン鎖を有する単量
 体の代りに、前記提案の単量体(B)を用いたアク
 リル系共重合体を含有してなる組成物から得られ
 る感圧接着剤層を有する粘着性製品は、例えば、
 夏場の倉庫内貯蔵などの高温履歴によって接着力
 が顕著に低下するという欠点がある。

さらに、アクリル系共重合体を主原料とする水
 性感圧接着剤は、溶媒型アクリル系共重合体を主
 原料とする感圧接着剤に比べて、ポリオレフィン
 のような非極性ポリマーのフィルムや成形品に対

特開平3-162473 (3)

する接着力、殊に曲面接着性や低温接着性が悪いという欠点があった。

アクリル系水性感圧接着剤の上記のような欠点を改良する代表的な試みとしては特開昭58-78068号を挙げることができ、該提案には、

「(A) アクリル系感圧接着剤エマルジョン100重量部(固形分ベース)と、(B) (a) エチレン5～30重量％、(b) 酢酸ビニル20～90重量％及び(c) アルキル基の炭素数が1～12個である、アクリル酸アルキル及びメタクリル酸アルキルよりなる群から選ばれた少なくとも1種の単量体5～50重量％とを共重合させて得られるエチレン-酢酸ビニル-アクリル酸アルキル及び／又はメタクリル酸アルキル系多元共重合体エマルジョン5～35重量部(固形分ベース)とを有効成分とすることを特徴とするエマルジョン型感圧性接着剤。」及び

「(A) アクリル系感圧性接着剤エマルジョン100重量部(固形分ベース)と、(B) (a) エチレン5～30重量％、(b) 酢酸ビニル20～90重量％、(c) アルキル基の炭素数が1～12個である、アクリル酸アルキル

ル及びメタクリル酸アルキルよりなる群から選ばれた少なくとも1種の単量体5～50重量％及び(d) これらの単量体と共重合し得る官能基を有する単量体0.1～5重量％を共重合させて得られるエチレン-酢酸ビニル-アクリル酸アルキル及び／又はメタクリル酸アルキル系多元共重合体エマルジョン5～35重量部(固形分ベース)とを有効成分とすることを特徴とするエマルジョン型感圧性接着剤。」に於いて開示されている。

この感圧接着剤は、従来のアクリル系エマルジョンに対し上記のエチレン-酢酸ビニル-アクリル系共重合体の特定量と配合することによって、ポリオレフィンのような非極性ポリマーの被接着体に対する接着力を改良しようとするものである。

しかしながら、前記第2の従来の感圧接着剤は、非極性ポリマーの被接着体に対する室温における接着力は確かに改良し得るものであるが、例えば、該提案の実施例に記載の感圧接着剤などでは、例えば、冷凍庫中の包装食品類などへの各種ラベルの貼付等において要求される結露面接着性、低温

接着性及び、前記第1の提案の場合と同様に非極性ポリマーの成形品への曲面接着性が十分でないという問題点があった。

〔発明が解決すべき問題点〕

本発明者等は、感圧接着剤としての本来の性質、即ちタック、常態接着力、剥離力、貯蔵安定性をバランスよく保持すると共に、前記結露面に対しても優れた接着力を有し、且つ、非極性ポリマー成形品への接着力、殊に曲面接着性や低温接着性にも秀でた感圧接着剤組成物を形成することのできる水性感圧接着剤組成物を得るべく研究を行った結果、末端がアルキルエーテル化された(ポリ)オキシアルキレン鎖を有する特定の単量体を特定量共重した特定のアクリル系共重合体を主成分として用い、さらに、必要に応じて特定のエチレン-酢酸ビニル-アクリル系共重合体を併用することによって、これらの問題点をことごとく解決した、卓越した水性感圧接着剤組成物を得ることができることを見出し、本発明を完成した。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明は、下記(A)並びに(B)、

(A) 下記(a)～(d)〔但し、(a)～(d)の合計を100重量％とする〕、

(a) 一般式 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOR}^1$

〔ただし、式中 R^1 は $\text{C}_4\sim\text{C}_{12}$ の直鎖もしくは分枝アルキル基を示す〕

で表され、その単体重合体のガラス転移点が -30°C 以下であるアクリル酸エステル 50～99重量％、

(b) 一般式 $\text{CH}_2=\text{CR}^2-\text{COO}-(\text{R}^3)_m-(\text{R}^4)_n-\text{R}^5$

〔ただし、 R^2 はHまたは CH_3 、 R^3 、 R^4 は互いに相異なる $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ の直鎖もしくは分枝アルキレン基、 R^5 は $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ の直鎖もしくは分枝アルキル基を示し、 m は1～30、 n は0～29の整数であって、 $m+n$ は1～30である〕

で表されるアクリル酸またはメタクリル酸エステル 0.5～5重量％、

(c) $\text{C}_6\sim\text{C}_{10}$ の α 、 β -不飽和モノ-またはジ-カルボン酸 0～2重量％、及び、

(d) 上記(a)～(c)の単量体と共重合可能な、

特開平3-162473 (4)

該(a)~(c)以外の共単量体 0~50重量%、
 からなる共重合体であって、ゲル含量が40重
 量%以上であり、且つ、ガラス転移点が-40
 ℃以上であるアクリル系共重合体100重量部、
 並びに、

(D) 下記(イ)~(ニ)〔但し、(イ)~(ニ)の合計を100
 重量%とする〕、

(イ) エチレン 5~40重量%、

(ロ) 酢酸ビニル 5~80重量%、

(ハ) 一般式 $\text{CH}_2=\text{CR}^1-\text{COOR}^2$

〔但し、 R^1 はHまたは CH_3 、 R^2 は $\text{C}_1\sim\text{C}_{10}$ の直
 鎖もしくは分枝アルキル基を示す

〕で表されるアクリル酸またはメタクリル酸エ
 ステル 15~70重量%、及び、

(ニ) 上記(イ)~(ハ)の単量体と共重合可能な、

該(イ)~(ハ)以外の共単量体 0~10重量%、
 からなる共重合体であって、そのガラス転移点
 が-30℃以下であるエチレン・酢酸ビニル・アク
 リル系共重合体 0~50重量%、

を有効成分として含有してなることを特徴とする

ボン酸 0~2重量%、及び、

(d) 上記(a)~(c)の単量体と共重合可能な、該

(a)~(c)以外の共単量体 0~50重量%、

からなる共重合体であって、ゲル含量が40重量%
 以上であり、且つ、ガラス転移点が-40℃以上で
 あるアクリル系共重合体〔但し、(a)~(d)の合計
 を100重量%とする〕、

である。

上記単量体(a)は、一般式 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOR}^1$ で表わ
 されるアクリル酸エステルであり、その R^1 は $\text{C}_1\sim$
 C_{10} の直鎖もしくは分枝アルキル基を示し、且つ、
 その単独重合体のガラス転移点が-30℃以下のも
 のである。

そのような R^1 の例としては、n-ブチル基、n-
 ヘキシル基、n-オクチル基、1-オクチル基、2-エ
 チルヘキシル基、n-ノニル基、i-ノニル基、n-デ
 シル基、n-ドデシル基などを挙げることができる。
 これらの中、n-ブチル基、n-ヘキシル基、n-オク
 チル基、1-オクチル基、2-エチルヘキシル基、n-
 ノニル基、i-ノニル基、n-デシル基などの $\text{C}_1\sim$

水性懸濁液剤組成物、

に関するものである。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明における(A)成分であるアクリル系共重
 合体は、下記(a)~(d)、

(a) 一般式 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOR}^1$

〔ただし、式中 R^1 は $\text{C}_1\sim\text{C}_{10}$ の直鎖もしくは分
 枝アルキル基を示す

〕で表され、その単独重合体のガラス転移点が
 -30℃以下であるアクリル酸エステル 50~98重
 量%、

(b) 一般式 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-(\text{R}^1\text{O})_m-(\text{R}^2\text{O})_n-\text{R}^3$

〔ただし、 R^1 はHまたは CH_3 、 R^2 、 R^3 は互いに相
 異なる $\text{C}_1\sim\text{C}_{10}$ の直鎖もしくは分枝アルキレ
 ン基、 R^4 は $\text{C}_1\sim\text{C}_{10}$ の直鎖もしくは分枝アル
 キル基を示し、mは1~20、nは20~29の整数
 であって、m+nは1~30である

〕で表されるアクリル酸またはメタクリル酸エス
 テル 1~5重量%、

(c) $\text{C}_1\sim\text{C}_{10}$ の α 、 β -不飽和モノ-またはジ-カル

C_{10} の直鎖もしくは分枝アルキル基がより好まし
 く、n-ヘキシル基、n-オクチル基、1-オクチル基、
 2-エチルヘキシル基、n-ノニル基、i-ノニル基な
 どの $\text{C}_1\sim\text{C}_{10}$ の直鎖もしくは分枝アルキル基が特に
 好ましい。

このようなアクリル酸エステルの具体例として
 は、n-ブチルアクリレート、n-ヘキシルアクリレ
 ート、n-オクチルアクリレート、1-オクチルアク
 リレート、2-エチルヘキシルアクリレート、n-ノ
 ニルアクリレート、i-ノニルアクリレート等を例
 示することができる。

前記単量体(a)であるアクリル酸エステルの使
 用量は、単量体(a)~(d)の合計100重量%中、50
 ~99重量%、好ましくは60~98重量%、特に好ま
 しくは70~98重量%である。単量体(a)の使用量
 が該下限値未満と少な過ぎでは、形成される懸
 濁液剤の接着力、低凝縮性ならびにタックと
 保持力のバランスが達成されなくなり好ましくな
 く、また、該上限値を超えて多過ぎでは、得られ
 る水性懸濁液剤組成物の機械安定性(剪断力を

特開平3-162473 (5)

加えたときの分岐率の安定性)が損われがちで、また、凝集力も不十分となり好ましくない。

前記単量体(b)は、



で表わされる末端がアルキルエーテル化された(ポリ)オキシアルキレン鎖を有するアクリル酸またはメタクリル酸エステル(以下、単にオキシアルキレン系単量体と略称することがある)であり、その R^1 はHまたは CH_3 、 R^2 及び R^3 は互いに相異なる $\text{C}_1\sim\text{C}_{10}$ 、好ましくは C_1 または C_2 の直鎖もしくは分枝アルキレン基、 R^2 は $\text{C}_1\sim\text{C}_{10}$ の直鎖もしくは分枝アルキレン基を示し、 n は1~30、好ましくは2~10、 m は0~20、好ましくは0~10の整数であって $n+m$ は1~30、好ましくは2~10の整数である。

このような基 R^1 、 R^2 としては、例えば、エチレン基、1,2-プロピレン基、1,2-プロピレン基、2,3-プロピレン基、1,4-ブタレン基、1,3-ブタレン基、1,2-ブタレン基、2,3-ブタレン基、2-メチル-1,3-プロピレン基、2-メチル-1,2-プロピレン基等を挙げることができる。これらのうち、エチレ

ン基、1,2-プロピレン基が好ましい。

また、前記の基 R^2 の例としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、1-プロピル基、 α -ブチル基、 i -ブチル基、 α -ブチル基、 i -ブチル基等を挙げることができ、これらのうち、メチル基、エチル基であるのが好ましい。

このような単量体(b)の具体例としては、例えば、エチレングリコールメチルエーテルアクリレート、エチレングリコール- α -ブチルエーテルアクリレート、ジエチレングリコールメチルエーテルメタクリレート、トリエチレングリコールメチルエーテルアクリレート、テトラエチレングリコールメチルエーテルメタクリレート、ポリエチレングリコール(n ≒約9)メチルエーテルメタクリレート、ジプロピレングリコールメチルエーテルアクリレート等を挙げることができ、ポリエチレングリコール($n=2\sim10$)メチルエーテルメタクリレートの使用が好ましい。このような単量体(b)は、例えば、プレマ-PMB-100、プレマ-PMB-200、プレマ-PMB-400(以上、日本油脂(株)製)；NKエ

ステルR-20G、NKエステルR-40G、NKエステルR-90G(以上、阪中村化学工業(株)；CBAビスコート190[大阪有機化学工業(株)製]等の商品名で市販されている。

前記単量体(b)であるオキシアルキレン系単量体の使用量は、単量体(a)~(d)の合計100重量%中、0.5~5重量%、好ましくは、1~4重量%である。単量体(b)の使用量が該下限値未満と少な過ぎる場合は、得られる感圧接着剤層の粘着面の接着性が不十分となるのをはじめ、凝集力、非粘性プラスチックへの接着力等も不足しがちになり好ましくなく、一方、該上限値を超えて多過ぎる場合は、感圧接着シートなどとした場合のシート基材との接着性が不十分となりがちで、被着体との接着力も低下する傾向があり好ましくない。

また、前記単量体(c)は、 $\text{C}_2\sim\text{C}_{10}$ の α 、 β -不飽和モノもしくはジ-カルボン酸であり、その具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、シトラコン酸などを挙げることができる。これらの中

では、アクリル酸、メタクリル酸の利用がより好ましい。

前記単量体(c)の使用量は、前記単量体(a)~(d)の合計100重量%中、0~2重量%、好ましくは、0.1~1.5重量%である。該単量体(c)の使用量が該上限値を超えて多過ぎる場合は、形成される感圧接着剤層の低温接着性、タック及び耐水性が不足しがちになり好ましくない。一方、該使用量が0.1重量%、特に0.2重量%以上であって該上限値以下であれば、得られる水性感圧接着剤組成物の機械安定性及び得られる感圧接着剤層の凝集力が優秀となるので、該使用量範囲において適当に選択利用するのがよい。さらに、該感圧接着剤層の低温接着性、タック及び凝集力のバランス、接着力の経時安定性なども考慮に入れて、必要ならば、予め実験的に好適使用量範囲を上記使用量範囲内で選択することができる。

更に、前記単量体(d)としては、例えば、一般式 $\text{CH}_2=\text{CR}^1-\text{COOR}^2$ で表わされるアクリル酸エステルであって、 R^1 は $\text{C}_1\sim\text{C}_{10}$ の直鎖もしくは分枝アル

特開平3-162473 (6)

キル基を示し、且つ、その単量重合体のガラス転移点が -30°C を超えるアクリル酸エステルを挙げることができる。 R^* の例としては、メチル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基等が例示できる。該アクリル酸エステルの具体例としては、メチルアクリレート、*n*-ブチルアクリレートなどを例示することができ、メチルアクリレートの使用が好ましい。

また、共単量体(d)としては、例えば、一般式 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOR}^*$ で表わされ、ここで R^* は $\text{C}_1\sim\text{C}_{10}$ の直鎖もしくは分枝アルキル基を示す如きメタクリル酸エステルを例示することができる。 R^* の例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*i*-ペンチル基等が挙げられる。該メタクリル酸エステル単量体の具体例としては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、*i*-ブチルメタクリレートなどを例示することができ、メチルメタクリレートの使用が好ましい。

さらに、共単量体(d)として、例えば、一般式

エチルヘキシルマレート、ジ-*n*-オクチルマレート、ジメチルマレート、ジ-*n*-ブチルマレート、ジ-2-エチルヘキシルマレート、ジ-*n*-オクチルマレートなどの、一般式

$\text{R}^1\text{OOC-CH=CH-COOR}^2$ (但し、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{10}$ 、好ましくは $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ の直鎖もしくは分枝アルキル基を示す)で表わされるマレイン酸もしくはフマル酸エステル、その他種々の単量体を、本発明の卓越した効果が増えられない範囲において、特に制限されることなく適宜使用することができる。

このような共単量体(d)の使用量は、前記単量体(a)～(d)の合計100重量%中、0～50重量%、好ましくは0～40重量%、特に好ましくは0～30重量%である。該共単量体(d)の使用は、該共単量体の種類によっても変わるので一面的には使用量は定められないが、感圧接着剤層を形成した時の接着力とタックのバランス及びこれらと剥離力とのバランスなどを所望に応じて調節するのに役立つので、そのような目的に合致するように該範囲

$\text{CH}_2=\text{CH-O-COR}^3$ で表わされる飽和脂肪酸ビニルエステルであって、 R^3 はHもしくは $\text{C}_1\sim\text{C}_{10}$ 、好ましくは $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ の直鎖もしくは分枝アルキル基を示し、該 R^3 の例としては、水素、メチル基、エチル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*n*-オクチル基、*i*-ノニル基、*n*-デシル基などである単量体を挙げることができる。このような飽和脂肪酸ビニルエステル単量体の具体例としては、短酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、パーオキシ酸ビニルなどを例示することができ、酢酸ビニルの使用が好ましい。

更にまた、共単量体(d)としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン等(好ましくはスチレン)の芳香族ビニル単量体;及び、例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等(好ましくはアクリロニトリル)のシアニ化ビニル単量体;よりえらばれた共単量体も同様に利用である。

これらの他、共単量体(d)としては、例えば、ジメチルマレート、ジ-*n*-ブチルマレート、ジ-2-

量で適宜に選択することができる。該共単量体(d)の使用量が上記範囲量の上限量を超えて多過ぎるとはタックが過小となることがあり、接着力、低温接着性及びタックのバランスも損なわれがちになるので、共単量体(d)を使用する場合には、該範囲量内で適宜選択利用する必要がある。

本発明に用いられるアクリル系共重合体としては、例えば、以上に詳しく述べた如き(a)～(d)からなる単量体を水性乳化共重合して得られるアクリル系共重合体であるのが好ましい。

また、上記共重合体のガラス転移点は -40°C 以下、好ましくは -50°C 以下であり、また、該共重合体中のゲル含量は40重量%以上、好ましくは50～80重量%、特に好ましくは55～80重量%であることが必要である。

上記アクリル系樹脂のガラス転移点が上記温度を超えては、得られる感圧接着剤層のタックが不足しがちとなるとともに、例えば 0°C 以下などの低温での接着性、特にポリエチレンなどの非極性ポリマーへの接着力が不十分となる場合があり好

特開平3-162473 (7)

ましくなく、又、ゲル含量が上記下限値未満では、凝集力が不足しがちになるので好ましくない。また、圧着力の優劣及び感圧接着シートのシート基材(支持体)へのアンカリング性の優劣との観点から80重量%以下のゲル含量の採用が特に好ましい。

なお、本発明において、アクリル系共重合体のガラス転移点は下記により測定決定された値である。

ガラス転移点:

厚さ約0.05mmアルミニウム箔製の、内径約5mm、深さ約5mmの円筒型のセルに、アクリル系共重合体水性分散液の試料約10mgを秤量し、100℃で2時間乾燥したものを用いて試料とする。セイコー電子工業製SSC-5000型示差走査熱量計(Differential Scanning Calorimeter)を用い、-150℃から昇温速度10℃/minで測定決定する。

又、本発明において、アクリル系共重合体中のゲル含量とは、該アクリル系共重合体中の酢酸エチル不溶成分の含量を、以下の方法により測定決

フィルム(重量 W_1)を、ソックスレー抽出器を用いて4時間回流温度(約77℃)で酢酸エチル抽出を行う。得られた酢酸エチル抽出液を加熱乾燥することにより酢酸エチル抽出物重量(W_2)を得る。

(c) ゲル含量の計算

ゲル含量は、次の式に従って計算される。

$$\text{ゲル含量} = \frac{(W_1 / W_2) (W_2 - W_3)}{W_1 - W_3} \times 100 (\text{重量}\%)$$

なお、水性感圧接着剤組成物が、アクリル系共重合体及び界面活性剤のほかに、例えば、顔料、無機充填剤、粘着付与性樹脂等の添加物を含んでいる場合には、例えば、該感圧接着剤組成物を適宜イオン交換水等で希釈して低粘度化(例えば約50cps以下)した後、遠心分離を行なってこれら添加物を分離することにより、前記のガラス転移点及びゲル含量の測定に用いるアクリル系共重合体の水性分散液を分離採取することが可能である。このような分離が可能なる理由は、本発明に用いるアクリル系共重合体の比重が極めて1に近く、通常感圧接着剤組成物に用いられる他の添加物に比

定した値である。

ゲル含量:

(d) 試料フィルム作成

得られるアクリル系共重合体試料フィルムの厚さが約100μになるように、成型材上にアクリル系共重合体の水性分散液を塗布し、室温にて約1時間乾燥後、更に100℃にて2分間乾燥して試料フィルムを作成する。

(e) 熱水抽出

上記(d)の試料フィルムを約5mm×約15mmに切断し、予め重量を測定してある約1.5mmのガラス棒に均一に巻き付けた後、秤量して試料フィルム重量(W_1)を得る。このガラス棒に巻き付けた試料フィルムをソックスレー抽出器用円筒濾紙に入れ、ソックスレー抽出器を用いて4時間回流温度(約100℃)で熱水抽出を行う。得られた熱水抽出液を加熱乾燥することにより熱水抽出物重量(W_2)を得る。

(f) 酢酸エチル抽出

上記(e)と同様に、ガラス棒に巻き付けた試料

膜してかなり軽いのである。

本発明に用いられるアクリル系共重合体の好適な製造方法としては、例えば、前記(a)～(d)の単量体を、例えば、水性性保護コロイドの存在下、適当な界面活性剤を重合用乳化剤として用いて、水性媒体中で乳化共重合する態様を挙げることができる。

本発明において、使用し得る上記の界面活性剤としては、ノニオン系界面活性剤類として、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアarylエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類;例えば、ポリオキシエチレンオクタフェノールエーテル、ポリオキシエチレンニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル類;例えば、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタントリオレート等のソルビタン高粘度脂肪酸エステル類;例えば、ポリオキシエチレンソルビタン高粘度脂肪酸エス

特開平3-162473 (8)

テル類:例えば、ポリオキシエチレンモノラウレート、ポリオキシエチレンモノステアレート等のポリオキシエチレン高級脂肪酸エステル類:例えば、オレイン酸モノグリセリド、ステアリン酸モノグリセリド等のグリセリン高級脂肪酸エステル類:例えば、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレン・ブロックポリマー;等を例示することができる。

また、アニオン系界面活性剤類としては、例えば、オレイン酸ソーダ等の高級脂肪酸塩類:例えば、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ等のアルキルアリールスルホン酸塩類:例えば、ラウリル硫酸ソーダ等のアルキル硫酸エステル塩類:例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ソーダ等のポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩類:例えば、ポリオキシエチレンニルフェノールエーテル硫酸ソーダ等のポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル硫酸エステル塩類:モノオクタールスルホコハク酸ソーダ、ジオクタールスルホコハク酸ソーダ、ポリオキシエチ

レンラウリルスルホコハク酸ソーダ等のアルキルスルホコハク酸エステル塩及びその誘導体類;等を例示することができる。

これらの界面活性剤を重合用乳化剤として用いる場合には、これらを適宜組合わせて使用するのがよく、その使用量としては一般に前記アクリル系共重合体100重量部に対して0.2~10重量部、好ましくは0.5~5重量部、特に好ましくは0.5~4重量部程度を例示できる。また、これらの界面活性剤は、重合用乳化剤として用いるほか、得られる水性感圧接着剤組成物の機械安定性の向上や離型材(シリコン樹脂等で離型処理した紙またはプラスチックフィルム)への施工性の改良等を目的として、前記水性乳剤共重合後にしばしば後添加される。例えば、転写法(該感圧接着剤組成物を離型材上に塗布して乾燥させ感圧接着剤層を形成させた後、該感圧接着剤層上に被覆材を重ね加圧し、該被覆材上に該感圧接着剤層を転写する方法)が採用される場合には、前記アニオン系界面活性剤中に例示したスルホコハク酸エステル塩系アニ

オン系界面活性剤がしばしば用いられる。

本発明に好適に用いられるアクリル系共重合体水性分散液の好適な製造方法としては、例えば前記(a)~(d)の重量部を、前記の如き界面活性剤を重合用乳化剤として用いて、例えばPVAなどの水性保護コロイドの存在下に、水性媒体中で乳剤共重合するのが好ましい。

上記の水溶性保護コロイドとしては、例えば、部分ケン化ポリビニルアルコール、完全ケン化ポリビニルアルコール、酸性ポリビニルアルコール等のポリビニルアルコール(以下、PVAと略記することがある)類;ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロース塩等のセルロース誘導体;及びグアガムなどの天然多糖類;などがあげられ、これらは、思致でも複数種併用の態様でも利用できる。これらの水溶性保護コロイドの中、乳剤共重合のしやすさ、得られる感圧接着剤層の凝集力の優劣さなどの観点より、PVA系を用いるのが好ましく、部分ケン化PVA及び/又は酸性PVAであって、平均重

合度が500以下のものを用いるのが特に好ましい。

上記の水溶性保護コロイドの使用量としては、前記アクリル系共重合体成分100重量部当り0.1~3重量部用いるのが好ましい。該使用量が0.1重量部以上であれば、優れた凝集力の感圧接着剤層が得られ、2重量部以下であれば、乳剤共重合の過程で異常増粘や反応系の凝固等のトラブルを引き起こすようなこともないので、0.1~2重量部の範囲で用いるのがよい。

更に、乳剤共重合に際しては、例えば、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどの過硫酸塩類;t-ブチルハイドロパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド、p-メンタンハイドロパーオキシドなどの有機過酸化物質、過酸化水素などの重合開始剤を使用することができる。これらも一種もしくは複数種併用のいずれの態様でも利用できる。

また、水性乳剤共重合に際して、所望により、遮光剤を使用することができる。その例としては、アスコルビン酸、酒石酸、クエン酸、ブドウ糖、

特開平3-162473(9)

ホルムアルデヒドスルホキシラート金属塩等の還元性有機化合物:チオ硫酸ソーダ、亜硫酸ソーダ、重亜硫酸ソーダ、メタ亜硫酸ソーダ等の還元性無機化合物を例示できる。

更にまた、水性乳化共重合に際して、所望により連鎖移動剤を使用することができ、このような連鎖移動剤としては、例えば、n-ドデシルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、n-ブチルメルカプタン、2-エチルヘキシルチオグリコレート、2-メルカプトエタノール、トリクロロプロモエタン等を用いることができる。

本発明に用いるアクリル系共重合体の乳化共重合において好適に採用される共重合温度は、約40～100℃、特に約60～80℃である。

かくして得られたアクリル系共重合体水性分散液中の共重合体粒子のDLS法による平均粒子径は、一般に0.05～2μ、好ましくは0.05～1μである。

なお、本発明でいうDLS法とは、“新実験化学講座 基礎技術3 光(4)”,第725～741頁(日本化学会編)(昭和59年度版)に記載された原理によるもの

のであり、水性分散液中のアクリル系共重合体の平均粒子径は下記により測定決定された値である。平均粒子径:

アクリル系共重合体の水性分散液を蒸留水で5万～15万倍に希釈し、十分に攪拌混合した後、21mm径ガラスセル中にパスツールピペットを用いて約10ml採取し、これを動的光散乱光度計DLS-700(大塚電子(株)製)の所定の位置にセットし、以下の測定条件下で測定する。

測定条件

測定温度	25±1℃
クロックレート(Clock Rate)	10μsec
コレレーションチャンネル(Correl. Channel)	512
積算測定回数	200回
光散乱角	90°

上記の測定結果をコンピュータ処理して平均粒子径を求める。

前記のようにして得ることのできるアクリル系共重合体の水性分散液は、必要に応じてアンモニア水等によってpH調整できる。このような分散液

は、固形分濃度30～70重量%、好ましくは45～65重量%、B型回転粘度計の20℃、20RPMにおける粘度が50～3000cps、pH2～8程度であるのがよい。

本発明のアクリル系水性感圧接着剤組成物は、前述したようなアクリル系共重合体(A)とともに、必要に応じて、エチレン・酢酸ビニル・アクリル系共重合体(B)、すなわち、下記(イ)～(ニ)、

(イ) エチレン 5～40重量%、

(ロ) 酢酸ビニル 5～60重量%、及び、

(ハ) 一般式 $\text{CH}_2=\text{CR}^1-\text{COOR}^2$

〔但し、 R^1 はH又は CH_3 、 R^2 は $\text{C}_1\sim\text{C}_{10}$ の直鎖もしくは分枝アルキル基を示す〕

で表わされるアクリル酸又はメタクリル酸エステル15～70重量%、及び、

(ニ) 上記(イ)～(ハ)の単量体と共重合可能な単量体であって、該(イ)～(ハ)以外の単量体0～10重量%、

からなる共重合体であって、そのガラス転移点が-30℃以下であるエチレン・酢酸ビニル・アクリル系共重合体〔ただし(イ)～(ニ)の合計が100重量%と

する〕を有効成分として含有させることができる。

上記の単量体(イ)エチレンの共重合量は、単量体(イ)～(ニ)の合計100重量%に対して5～40重量%であることが必要であり、好ましくは10～38重量%、特に好ましくは15～35重量%である。エチレンの共重合量が該下限値未満と少な過ぎると、得られる感圧接着剤組成物により形成される感圧接着剤層の非極性ポリマーに対する接着力が不足するので好ましくなく、一方、該上限値を超えて多過ぎると、上記エチレン・酢酸ビニル・アクリル系共重合体の製造がむずかしくなるとともに、該感圧接着剤層のタックも低下するので好ましくない。

また、前記単量体(ロ)の酢酸ビニルの共重合量は単量体(イ)～(ニ)の合計100重量%に対して5～60重量%であることが必要であり、好ましくは10～50重量%、特に好ましくは15～45重量%である。酢酸ビニルの共重合量が該下限値未満と少な過ぎると、得られる上記感圧接着剤層の接着力及び接着力が低下するので好ましくなく、該上限値を超えて多過ぎると、該感圧接着剤層の低温接着性及

特開平3-162473 (10)

び耐水性が不足するので好ましくない。

さらに、前記単量体(A)のアクリル酸もしくはメタクリル酸エステルは、一般式 $\text{CH}_2=\text{CR}^*\cdot\text{COOR}^*$ で表わされ、その R^* はHもしくは CH_3 を示し、 R^* は $\text{C}_1\sim\text{C}_{10}$ 、好ましくは $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ の直鎖もしくは分枝アルキル基を示すものであって、例えば、 n -ブチル基、 n -ヘキシル基、 n -オクチル基、 i -オクチル基、 2 -エチルヘキシル基、 n -ノニル基、 i -ノニル基、 n -デシル基、 n -ドデシル基などを挙げることができる。このようなアクリル酸もしくはメタクリル酸エステルの具体例としては、例えば、 n -ブチルアクリレート、 n -ヘキシルアクリレート、 n -オクチルアクリレート、 i -オクチルアクリレート、 2 -エチルヘキシルアクリレート、 n -ノニルアクリレート、 i -ノニルアクリレート等のアクリル酸エステル；例えば n -オクチルメタクリレート、 2 -エチルヘキシルメタクリレート、 n -ノニルメタクリレート、 i -ノニルメタクリレート、 n -デシルメタクリレート、 n -ドデシルメタクリレート等のメタクリル酸エステルを挙げることもできる。これら

で含有させることができる。

このような共単量体としては、例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、メチルメタクリレート等の $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ のアクリル酸もしくはメタクリル酸エステル；例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアニ化ビニル；例えば、塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル等のハロゲン化ビニル；例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸等の $\text{C}_2\sim\text{C}_6$ の α 、 β -モノ-またはジ-不飽和カルボン酸；例えば、ジブチルマレート等のジ-またはポリ-不飽和カルボン酸のエステル；例えば、アクリルアミド、メタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、 N -メチロールアクリルアミド、 N -ブトキシメチルアクリルアミド等の不飽和カルボン酸アミド系；例えば、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート等のエポキシ基含有アルコールのアクリル酸もしくはメタクリル酸エステル；例えば、 2 -ヒドロキシエチルアクリレート、 2 -ヒドロキシプロピルアクリレート、 2 -ヒドロキシ

の中、 R^* が $\text{C}_1\sim\text{C}_{10}$ のアクリル酸エステルの使用が好ましく、 n -オクチルアクリレート、 i -オクチルアクリレート、 2 -エチルヘキシルアクリレート、 n -ノニルアクリレート及び i -ノニルアクリレートの使用が特に好ましい。

前記単量体(A)の共重合量は、単量体(1)～(2)の合計100重量%に対して15～70重量%であることが必要であり、20～70重量%であるのが好ましく、25～65重量%が特に好ましい。単量体(A)の共重合量が該下限値未満と少な過ぎると、配合するアクリル系共重合体との相溶性が不足し、また、得られる感圧接着剤組成物より作成される感圧接着剤層の弾性粘着ポリマーに対する接着力や曲面接着性が不足しがちになり好ましくなく、一方、該上限値を超えて多過ぎると、該感圧接着剤層の凝集力が低下するので好ましくない。前記(B)成分のエチレン・酢酸ビニル・アクリル系共重合体は、前記(1)～(A)の単量体の他に、必要に応じて、該(1)～(A)の単量体と共重合可能な単量体であって、該(1)～(A)以外の共単量体(2)を共重合成分とし

エチルメタクリレート等の水酸基含有アルコールのアクリル酸もしくはメタクリル酸エステル；等を例示することができる。

前記共単量体(2)の共重合量は、単量体(1)～(2)の合計100重量%に対して合計10重量%以下とするのがよい。

前記(B)成分のエチレン・酢酸ビニル・アクリル系共重合体のガラス転移点は -30°C である必要があり、 -35°C 以下であるのが好ましく、 -40°C 以下であるのが特に好ましい。ガラス転移点が該温度を超えていては、低温接着性及び曲面接着性が低下するので好ましくない。

本発明の水性感圧接着剤組成物における(B)成分のエチレン・酢酸ビニル・アクリル系共重合体の配合量は、(A)成分のアクリル系共重合体100重量部当り0～50重量部、好ましくは1～40重量部、特に好ましくは2～30重量部である。該(B)成分の配合量が該上限値を超えて多過ぎると、得られる感圧接着剤層の凝集力及び耐水性が低下することが多いので好ましくない。一方、該(B)成分の配合

特開平3-162473 (1f)

量1重量部以上、特に、2重量部以上とすることによって、得られる感圧接着剤層の非極性ポリマーに対する接着力、特に低温接着性や曲面接着性が顕著に改善されるので好ましい。

本発明における前記(B)成分のエチレン・酢酸ビニル・アクリル系共重合体の好適な製造方法としては、前記(イ)～(ハ)の単量体及び必要に応じて用いる共単量体(ニ)からなる単量体を適宜加圧下、前記アクリル系共重合体の製造において用いられると同様の乳化剤、保護コロイド等の存在下、ラジカル重合開始剤、pH調節剤及び重合度調節剤等の存在下で乳化共重合することによって得ることができよう。

得られるエチレン・酢酸ビニル・アクリル系共重合体の水性分散液は、固形分濃度が30～70重量%、好ましくは45～65重量%で、粘度は50～3000cps. (回転粘度計、25℃、20rpm.)、pH2～8であるのがよい。

本発明の水性感圧接着剤組成物は、前記(A)のアクリル系共重合体及び必要に応じて前記(B)の

増粘剤としては、ポリアクリル酸ソーダ、前記PVAc類、前記セルロース誘導体、アルカリ性で増粘する水性分岐型ポリ(メタ)アクリル酸系共重合体増粘剤等を例示することができる。これらの増粘剤の使用量は、所望の粘度に応じて適宜きめることができ、前記アクリル系共重合体100重量部に対して固形分として0～10重量部、好ましくは0～5重量部の範囲である。

また、本発明の感圧接着剤組成物は必要に応じて可塑剤、粘着付与剤、pH調節剤、湿潤剤及び防カビ剤等を添加して使用することができる。更に、本発明の感圧接着剤組成物は、所望の性能を損わない限り、従来から用いられている合成ゴムラテックス、天然ゴムラテックスあるいはその他合成樹脂エマルジョンを添加して使用することができる。

本発明の水性感圧接着剤組成物は、一般に、固形分濃度30～70重量%、粘度100～15000cps. (回転粘度計、25℃、20rpm.)、pH3～8程度がよく、また、転写法に用いる場合には、固形分濃度30～

エチレン・酢酸ビニル・アクリル系共重合体を含有してなるものであるが、好ましくは前記(A)及び前記(B)をそれぞれ水性分散液の形で混合したものがよい。

本発明の水性感圧接着剤組成物を用いて、感圧接着層を形成させる方法としては、紙またはプラスチックフィルム等の基材の上に該感圧接着剤組成物を直接塗布して乾燥させる直接法が採用できる。更に転写法、すなわち、シリコン等で離型処理した紙又はプラスチックフィルム等の離型材上に、該感圧接着剤組成物を塗布して乾燥させ感圧接着剤層を形成させた後、該感圧接着剤層上に該基材を重ね加圧し、該基材上に該感圧接着剤層を転写する方法も利用できる。このような転写法では、離型材上への施工時にハジキが生じ易いため、このハジキを防止する目的で、例えば、前記スルホコハク酸エステル系アニオン系界面活性剤を使用することができる。

前記の転写法では、通常、各種の増粘剤を用いて本発明の組成物を増粘して用いる。このような

70重量%、粘度3000～15000cps. (回転粘度計、25℃、25rpm.)、pH4～8.5が好適である。

本発明の水性感圧接着剤組成物を用い、プラスチックフィルム、紙、金属箔などを基材として、前記の直接法又は転写法によって作成した粘着性のテープ、ラベル、ステッカー、壁紙等は、プラスチック、金属、ガラス、陶器、紙、布、建材、実物等を被着体とする広い範囲の用途においてバランスのとれた優れた性能を発揮する。

本発明の水性感圧接着剤組成物から得られる感圧接着剤層は、粘着面接着性に優れているので、冷凍庫等から取り出した直後の冷凍食品の表面などのように結露した被着体表面に対して優れた接着性を有している。

また、本発明の水性感圧接着剤組成物から得られる感圧接着剤層は、特にポリオレフィンのような非極性ポリマーに対する優れた接着性を有しているので、このような非極性ポリマー被着体とする用途において、特に曲面接着性、低温接着性、採集力、接着力の耐熱劣化性、耐熱経劣化性、低

特開平3-162473 (12)

温タック性及び耐水性に優れている。このように、本発明の組成物から得られる感圧接着剤層は、曲面接着性に優れているので、例えば直径10mm程度のポリオレフィンの管状成形品上へのラベル、テープ等の粘着性製品の感圧接着を極めて容易にし、低温接着性に優れているので、-10℃以下の大型冷凍庫内や0℃以下のような寒冷地においても弾性ポリマー成形品への感圧接着が極めて容易である。

更に、本発明の水性感圧接着剤組成物から得られる感圧接着剤層は、凝集力が優れているので、粘着テープを巻いて長期間保存した場合に、セロファンテープ等のように接着剤がハミ出して来る等の欠点も無い。また、耐熱劣化性に優れているので、アート紙や中性紙などを基材とした感圧接着テープの場合でも、高温及び/又は高温下での長期間保存後も接着強度とタックの低下が生じないという長所も有する。

更にまた、本発明の感圧接着剤組成物から得られる感圧接着剤層は、低温タック性に優れている

ので、寒冷地におけるラベラーによるラベルの接着が極めて容易である。また、耐水性が良好なので、接着後水が掛っても接着性の低下を生じることがない。

本発明の水性感圧接着剤組成物は、殊に結露した被着体に対して優れた接着性を発揮するとともに、非極性ポリマー成形品を被着体とする用途において、優れた曲面接着性及び低温接着性を有する感圧接着剤層を形成することが可能である。

〔実施例〕

以下、比較例、参考例と共に実施例を挙げて本発明について更に詳しく説明する。

なお、試験片の作成、並びに常態接着力、タック、凝集力、結露面接着力、低温接着性、曲面接着性、耐水接着性、耐熱劣化性及び耐熱湿劣化性の試験は以下の方法に従った。

(1) 試験片の作成

離型材上に乾燥後の感圧接着剤層が $25 \pm 3 \text{ g/cm}^2$ になるように水性感圧接着剤組成物のサンプルを塗布し、100℃、90秒潤熱風循環式乾燥器にて乾

燥後、85g/m²のキャストコート紙に転写して感圧接着シートを作成する。

(2) 常態接着力試験

JIS R-6253に規定する#280の耐水研磨紙でみがいたSUS 304のステンレス鋼板(以下、SUS板と略称することがある)およびポリエチレン板(JIS K-6768に規定する方法で $\gamma = 43 \text{ dyn/cm}$) (以下、PE板と略称することがある)に前(1)項で作成した試験片をJIS Z-0238の方法に従って圧着し、24時間後、23℃、65%RH、剥離速度300mm/minの条件下でその剥離強度(g/25mm)を測定する。

(3) タック試験

J. Dev法に準じ、傾斜角30°の斜面に長さ100mmに切断した前(1)項作成の試験片を貼りつけ、斜面上方100mmの位置より直径 $\pi/32$ インチの大きさのスチールボールをころがし、試料上で停止する最大径のボールの大きさxで表示する。

(4) 凝集力試験

前(2)項と同様に処理したSUS板に、前(1)項作成の試験片の貼着面積が $25 \times 25 \text{ mm}^2$ になる様に貼

りつけ、2kgローラーを1往復して圧着した。

これを40℃、30%RHの雰囲気下で1kgの静荷重を試料にかけ荷重が落下するまでの時間を測定する。

(5) 結露面接着力試験

厚み3mm、幅30mm、長さ150mmのSUS板に市販の両面粘着テープを用いてポリ塩化ビニル(PVC)製ラップフィルム[ハイエスラップ QNP-280:日本カーバイド工業(株)製]を貼り付けたものと及びポリエチレン製ラップフィルム[サンタックスフィルム Cタイプ:旭化成工業(株)製]を貼り付けたものを、それぞれ-10℃の恒温槽中で16時間以上放置した後、23℃、65%RHの室内に取り出し、2分間表面を結露させ、直ちに前(1)項で作成した試験片を2kgのローラー1往復でそれぞれのフィルム面に貼り合せ、2分後に剥離速度300mm/minの条件下でその剥離強度(g/25mm)を測定する。PVCラップフィルムでは300g/25mm以上、PEラップフィルムでは150g/25mm以上であるのが好ましい。

(6) 低温接着性試験

特開平3-162473 (13)

前(1)項で作成した試験片及び(2)で用いたと同様のPE板を-10℃の恒温室に24時間以上放置後、-10℃でJIS Z-0238の方法に従って圧着し、さらに、-10℃で20時間放置後、-10℃、剥離速度300mm/minの条件下で剥離強度(g/25mm)を測定し、次のように評価する。

○：接着力1000g以上

△：接着力1000g以上だが不連続剥離する。

×：接着力1000g以下

(7) 曲面接着性試験

前(1)項で作成した試験片を10mm×20mmの大きさに切断し、これを、10mmのポリエチレン製の棒(2)で用いたPE板と同様の材質のもの)に貼付け、23℃、65%RHの条件下24時間放置した後の、試験片の棒からの浮きの様子を観察する。

○：浮きなし

△：少し浮きあり

×：完全に浮きあり

(8) 耐水接着性試験

前(2)項と同じPE板に、前(1)項作成の試験片の

貼着面積が25×25mmになる様にJIS Z-0238の方法に従って圧着し、25℃の水に浸漬して試験片が剥がれて浮き上がるまでの時間を測定する。

(9) 耐熱劣化性試験

前(1)項で作成した試験片を100℃恒温槽中に24時間放置し、次いで23℃、65%RHの雰囲気下に24時間放置してから、前(2)項と同様の方法によりSUS板からの剥離強度を測定し、前(2)項におけるSUS板からの剥離強度を100%として接着力の保持率を計算する。

(10) 耐熱劣化性試験

前(1)項で作成した試験片を65℃、80%RHの雰囲気下に5日間放置し、次いで23℃、65%RHの雰囲気下に24時間放置した試験片を用い、前(2)項と同様の方法によりSUS板からの剥離強度を測定し、以下前(9)項と同様にして接着力の保持率を計算する。

参考例1

温度計、攪拌機、窒素導入管および逆流冷却管を備えた反応器内にイオン交換水70重量部を仕込

み、内温を80℃に昇温させる。一方、別の容器にイオン交換水30重量部並びにポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル型ノニオン系界面活性剤(HLB約11)を1.5重量部、ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル硫酸エステルソーダ型アニオン系界面活性剤水溶液(不揮発分27重量%)を1.5重量部及び結分ケン化PVA(重合度300)を0.2重量部を仕込んで攪拌して溶解し、次いでこれに2-エチルヘキシルアクリレート(以下、2EH Aと略称することがある)186重量部、ブレンマーPNE-100(日本油脂(株)製：ポリエチレングリコール(n=2)メチルメタクリレート)3重量部、酢酸ビニル(以下、VAcと略称することがある)10重量部及びアクリル酸(以下、AAと略称することがある)1重量部よりなる単量体混合物を加えて攪拌し、単量体ブレックスを得る。反応器の内容物を窒素気流下に攪拌しながら加熱し、内容物温度が80℃に達した時点で、重合開始剤及び還元剤として過硫酸アンモニウム及びメタ重亜硫酸ソーダ各々0.05重量部を添加した後、上記単量体ブレ

ックスおよび重合開始剤を逐次添加して重合を開始させ、約3時間重合反応を行う。重合反応終了後、同温度で約1時間攪拌を継続してから冷却し、アンモニア水0.3重量部を添加してpH調整してアクリル系共重合体の水性分散液を得た。この分散液は、固形分50.2重量%、pH5.6、粘度120cps、(25℃、20rpm)であった。また、このアクリル系共重合体のガラス転移点は-67℃、ゲル含量は58重量%であった。

参考例2～4

参考例1において、第1表に示すようにVAc10重量部の代りにメチルアクリレート(以下、MAと略称することがある)14重量部、メチルメタクリレート(以下、MMAと略称することがある)18重量部を用い、MAの代りにメタクリル酸(以下、MAAと略称することがある)を用い、さらに、2EHAの使用量を変え、あるいは、2EHAの一部をブチルアクリレート(以下、BAと略称することがある)に置換えてアクリル系共重合体の水性分散液を作成する以外は参考例1と同様にしてアクリル系共重合体の

特開平3-162473 (14)

水性分散液を得た。

単量体の組成並びに分散液及び共重合体の各種物性値を第1表に示す。

参考例5、6及び比較参考例1

参考例4において、ブレンマーPNE-100を3重量部用いる代りに、その使用量を変え、または、これを使用せず、さらにBAの使用量を変える以外は参考例4と同様にしてアクリル系共重合体の水性分散液を得た。単量体の組成並びに分散液及び共重合体の各種物性値を第1表に示す。参考例7、8及び比較参考例2

参考例4において、ブレンマーPNE-100を用いる代りに、ブレンマーPNE-200〔日本油脂(株)製：ポリエチレングリコール(nv4~5)メチルエーテルメタクリレート〕、ブレンマーPNE-400〔日本油脂(株)製：ポリエチレングリコール(nv9)メチルエーテルメタクリレート〕、または、ブレンマーPE-350〔日本油脂(株)製：ポリエチレングリコール(nv8)モノメタクリレート〕を用いる以外は参考例4と同様にしてアクリル系共重合体の水性分散液を

得た。単量体の組成並びに分散液及び共重合体の各種物性値を第1表に示す。

参考例9

参考例1において、AAI重量部用いる代りに0.5重量部用い、さらに2EHAおよびVAcの使用量を変える以外は参考例1と同様にしてアクリル系共重合体の水性分散液を得た。単量体の組成並びに分散液及び共重合体の各種物性値を第1表に示す。

参考例10及び比較参考例3

参考例2において、2EHAおよびMMAの使用量それぞれ変える以外は参考例1と同様にしてアクリル系共重合体の水性分散液を得た。

単量体の組成並びに分散液及び共重合体の各種物性値を第1表に示す。

比較参考例4

参考例1において、部分ケン化PVAを使用せず、且つ、単量体ブレミックス中にドデシルメルカプタン0.2重量部添加してアクリル系共重合体の水性分散液を作成する以外は参考例1と同様にしてアクリル系共重合体の水性分散液を得た。単量体

組成並びに分散液及び共重合体の各種物性値を第1表に示す。

(以下空白)

特開平3-162473 (15)

例 1

項目 実例No.	単 量 体 混 合 (質量%)											分 散 化 PVA P-300	製造 の 順 番	ア ク リ ル 系 共 重 合 体 水 性 分 散 液			非重合体特性		備 考
	(a)		(b)				(c)		(d)					固形分 (質量%)	pH 粘 度 (cps.)	T _g (℃)	ゲル 含有 (重量%)		
	2EHA	EA	PME- 104	PME- 200	PME- 400	PE- 350	AA	BAA	BA	MMA	VAc								
参 考 例 1	85		3				1				10	0.2	○	50.2	5.6	120	-60	58	
参 考 例 2	80		•				•		14			•	○	49.7	5.9	110	-50	65	
参 考 例 3	80		•					1		8		•	○	50.5	5.8	170	-80	61	
参 考 例 4	60	38	•				1					•	○	50.3	5.9	210	-60	57	
比較参考例 1	•	39	8				•					•	○	50.2	5.8	180	-60	62	
参 考 例 5	•	38	1				•					•	○	50.1	5.9	190	-60	70	
参 考 例 6	•	35	1				•					•	○	50.4	5.7	200	-60	61	
参 考 例 7	•	36		3			•					•	○	49.9	5.6	250	-60	58	
参 考 例 8	•	•			3		•					•	○	50.8	5.7	220	-60	63	
比較参考例 2	•	•				3	•					•	○	50.1	5.6	190	-60	60	
参 考 例 9	85.6		3				0.5				11	•	○	50.0	5.7	110	-60	56	
参 考 例 10	84		•					1		12		•	○	49.9	5.8	100	-55	61	
比較参考例 3	63		•					•		23		•	○	50.3	5.6	90	-30	64	
比較参考例 4	86		•				1				10	0	○	50.4	5.7	180	-60	70	FF211A7 700 100t

01.....PME-104 : ポリオキシエチレン (n=2) メチルエーテルメタクリレート
PME-200 : ポリオキシエチレン (n=5) メチルエーテルメタクリレート
PME-400 : ポリオキシエチレン (n=8) メチルエーテルメタクリレート
PE-350 : ポリオキシエチレン (n=8) モノメタクリレート

02 002.....共重合体104重量部当たりの重量部

参考例 A

攪拌機を備えた耐圧オートクレーブに、室温でイオン交換水73重量部、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル型ノニオン系界面活性剤4.5重量部、ヒドロキシエチルセルロース1.2重量部、酢酸0.06重量部、酢酸ナトリウム0.3重量部、ホルムアルデヒド・スルホキシレートソーダ塩0.6重量部からなる水溶液を入れ、攪拌下で室温およびエチレン置換を行なった。

次に、浴内温度を50℃に加熱し、VAc20重量部、2EHA60重量部からなる単量体混合物、および5重量%の過硫酸アンモニウム水溶液32重量部を同時に4時間わたって均一に滴下した。この間反応温度を50℃に調整し、重合中常時エチレン圧を60 mm/cmとした。その後、さらに50℃で1時間熟成を行なった。得られたエチレン・酢酸ビニル・アクリル系共重合体水性分散液は固形分濃度50.1重量%、pH5.7、粘度100cps. (25℃、20rpm)であり、その単量体組成はエチレン20重量%、VAc20重量%、2EHA60重量%であり、この共重合体のT_gは

-60℃であった。

参考例 B 及び比較参考例 a

参考例 A において、VAcおよび2EHAの量を変え、及び、エチレン圧を変える以外はほゞ同様にして重合を行ない、エチレン・酢酸ビニル・アクリル系共重合体水性分散液を得た。これらの分散液の単量体組成並びに分散液の物性及び共重合体のT_gを第2表に示す。

比較参考例 b

参考例 A において、2EHAの代りにエチルアクリレート(EA)を用い、VAcの量及びエチレン圧を変える以外はほゞ同様にして重合を行ない、エチレン・酢酸ビニル・アクリル系共重合体水性分散液を得た。この分散液の単量体組成並びに分散液の物性及び共重合体のT_gを第2表に示す。

(以下余白)

特開平3-162473 (16)

第 2 表

項目 実験No.	単 量 体 組 成 (重量%)				製造の 記 号	エチレン・酢酸ビニル・774系 共重合体水性分散液			共重合体 物 性 T _g (℃)
	(イ)	(ロ)	(ハ)			固形分 (wt. %)	pH	粘度 (cps)	
	エチレン	VAc	25EA	EA					
参 考 例 A	20	20	60		○	50.1	5.7	180	- 60
参 考 例 B	30	40	30		○	50.2	6.0	200	- 47
比較参考例 a	20	65	15		○	50.5	5.7	110	- 21
比較参考例 b	15	55		30	○	50.3	5.5	100	- 10

実施例 1

参考例 1 の分散液 199 重量部 (アクリル系共重合体約 100 重量部) に、参考例 A の分散液 10 重量部 (エチレン・酢酸ビニル・アクリル系共重合体約 5 重量部)、固形分濃度 40 重量% のジオクチルスルホコハク酸ソーダ塩型アニオン系界面活性剤 0.8 重量部を添加し、次いでアルカリ増粘剤およびアンモニア水を添加して pH6.9、約 11000cps. (35℃、20rpm) の水性懸圧接着剤組成物を得た。この組成物を用いて、前試験片の作成 (1) の方法に従い試験片の懸圧接着シートを作成し、以下、試験法 (2) ~ (10) に従って懸圧接着シートの物性測定を行なった。懸圧接着剤組成物の配合組成、その物性及び懸圧接着シートの諸物性を第 3 表に示す。

実施例 2 ~ 5 及び比較例 1

実施例 1 において、参考例 A の分散液の代りに参考例 B の分散液を用い、且つ、その使用量を適々に変える以外は実施例 1 とほぼ同様にして懸圧接着剤組成物を作成し、以下同様にして各種試験を行なった。組成物の配合組成、その物性及び懸

圧接着シートの諸物性を第 3 表に示す。

比較例 2 ~ 3

実施例 1 において、参考例 A の分散液の代りに比較参考例 a 又は b の分散液を用いる以外は同様にして懸圧接着剤組成物を作成し、以下同様にして各種試験を行なった。組成物の配合、その物性及び懸圧接着シートの諸物性を第 3 表に示す。

実施例 5 ~ 13 及び比較例 4 ~ 7

実施例 1 において、参考例 1 の分散液の代りに参考例 2 ~ 10 及び比較参考例 1 ~ 4 の分散液のうちのいずれかを、参考例 A の分散液の代りに参考例 B の分散液をそれぞれ用いる以外は同様にして懸圧接着剤組成物を作成し、以下同様にして各種試験を行なった。組成物の配合、その物性及び懸圧接着シートの諸物性を第 3 表に示す。

(以下余白)

特開平3-162473 (17)

表 3 続

項目 実施例	アクリル系 共重合体		MMA・酢ビ・PVS系 共重合体		硬質分 (重量%)	P/B	粘 度 (cps)	常温弾力 (g/25mm)		Tg (°C)	弾力 (nN)		弾力延伸率 (g/25mm)		低温 弾力 (-20℃)	耐 熱 性 (hrs.)	耐 熱 劣 化 性 (%)	耐熱腐 蝕性 (%)
	番号例No.	重量部	番号例No.	重量部				PC	PS		(min.)	PVC	PE					
実施例 1	番号例 1	100	番号例 A	5	54.1	0.8	11800	780	1500	10	>500	450	250	○	○	>24	95	95
実施例 2	・	・	番号例 B	3	50.1	7.2	9800	770	・	・	・	480	240	・	・	・	・	・
実施例 3	・	・	・	5	50.1	7.0	10400	790	・	・	・	450	・	・	・	・	・	94
実施例 4	・	・	・	10	50.0	7.1	10000	810	1550	10	・	400	・	・	・	・	94	・
実施例 5	・	・	・	20	49.5	7.0	8900	840	1600	17	490	350	180	・	・	10	93	90
比較例 1	・	・	・	60	49.7	7.1	11100	800	1600	13	240	300	180	×	・	5	90	80
比較例 2	・	・	比較番号例 a	5	50.3	7.0	9800	780	1500	10	>500	300	160	△	△	>24	92	90
比較例 3	・	・	比較番号例 b	・	50.2	7.2	10200	770	1650	10	・	250	140	△	△	・	・	・
実施例 5	番号例 2	・	番号例 B	・	50.2	7.0	10000	800	1400	20	・	300	200	○	○	・	95	95
実施例 6	番号例 3	・	・	・	50.2	7.1	10100	810	1500	・	・	400	・	・	・	・	98	95
実施例 7	番号例 4	・	・	・	50.0	7.1	9900	750	・	・	・	450	220	・	・	・	97	95
比較例 4	比較番号例 1	・	・	・	50.3	7.0	11000	760	・	・	200	200	120	・	・	・	95	98
実施例 8	番号例 5	・	・	・	50.3	6.8	10200	780	1600	・	・	400	350	220	・	・	94	97
実施例 9	番号例 6	・	・	・	49.9	7.0	10000	790	1500	・	>500	480	250	・	・	・	・	・
実施例 10	番号例 7	・	・	・	50.2	7.0	11500	740	1450	・	・	480	・	・	・	・	95	92
実施例 11	番号例 8	・	・	・	50.1	7.3	10000	760	1600	・	・	500	240	・	・	・	96	94
比較例 5	比較番号例 2	・	・	・	49.9	7.0	9900	760	1500	・	・	480	・	・	・	・	70	65
実施例 12	番号例 9	・	・	・	50.2	7.0	12300	800	1550	・	・	400	200	・	・	・	96	98
実施例 13	番号例 10	・	・	・	49.8	7.0	9900	790	1600	10	・	380	180	△	△	・	98	・
比較例 6	比較番号例 3	・	・	・	49.6	6.9	11200	820	1650	7	・	300	150	×	・	・	100	・
比較例 7	比較番号例 4	・	・	・	50.4	7.2	10500	900	1900	22	30	400	200	○	・	・	100	・

特許出願人：日本カーバイド工業株式会社

手 続 補 正 書

平成3年2月22日

6. 補正の内容

6-1. “特許請求の範囲”の欄

次の通り訂正する。

【(1) 下記(A)並びに(B)、

(A) 下記(a)～(d)〔但し、(a)～(d)の合計を100質量%とする〕、

(a) 一般式 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOR}^1$ 〔ただし、式中 R^1 は $\text{C}_1\sim\text{C}_{10}$ の直鎖もしくは分枝アルキル基を示す〕で表され、その単重合体のガラス転移点 T_g が -30°C 以下であるアクリル酸エステル 50～99質量%、(b) 一般式 $\text{CH}_2=\text{CR}^2-\text{COO}-(\text{R}^3\text{O})_n-(\text{R}^4\text{O})_m-\text{R}^5$ 〔ただし、 R^2 はHまたは CH_3 、 R^3 、 R^4 は互いに異なる $\text{C}_1\sim\text{C}_{10}$ の直鎖もしくは分枝アルキル基、 R^5 は $\text{C}_1\sim\text{C}_{10}$ の直鎖もしくは分枝アルキル基を示し、 n は1～30、 m は0～29の数値であって、 $n+m$ は1～30である〕

で表されるアクリル酸またはメタクリル酸

特許庁長官 植 松 敏 殿

1. 事件の表示

平成1年特許願第302213号

2. 発明の名称

水性感圧接着剤組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 〒100東京都千代田区丸の内三丁目3番1号

名 称 (450)日本カーバイド工業株式会社

代 表 者 原 菊 男

電 話 情報特許部 03(3240)8630

4. 拒絶理由通知の日付

な し

5. 補正の対象

明細書の“特許請求の範囲”の欄、及び、“発明の詳細な説明”の欄

特開平3-162473 (18)

エステル 0.5～5重量%、
 (c) $C_{12} \sim C_{20}$ の α, β -不飽和モノ-またはジ-
 カルボン酸 0～2重量%、及び、
 (d) 上記(a)～(c)の単量体と共重合可能な、
 該(a)～(c)以外の共単量体 0～50重量%、
 からなる共重合体であって、ゲル含量が40重
 量%以上であり、且つ、ガラス転移点が -40
 $^{\circ}\text{C}$ 以下であるアクリル系共重合体 100重量部。
 並びに、

(B) 下記(i)～(ii)【但し、(i)～(ii)の合計を
 100重量%とする】、

(i) エチレン 5～40重量%、

(ii) 酢酸ビニル 5～60重量%、

(ii) 一般式 $\text{CH}_2=\text{CR}^1-\text{COOR}^2$

【但し、 R^1 はHまたは CH_3 、 R^2 は $\text{C}_{12} \sim \text{C}_{20}$ の
 直鎖もしくは分枝アルキル基を示す
 で表されるアクリル酸またはメタクリ酸エ
 ステル 15～70重量%、及び、

(ii) 上記(i)～(ii)の単量体と共重合可能な、
 該(i)～(ii)以外の共単量体 0～10重量%、

からなる共重合体であって、そのガラス転移
 点が -30°C 以下であるエチレン-酢酸ビニル-

アクリル系共重合体 0～50重量%、

を有効成分として含有してなることを特徴とす
 る水性懸濁液組成物。』

6-2. "発明の詳細を説明"の欄

(1) 明細書第11頁第4行および第13頁第5行に
 「 -40°C 以上」とあるを、

「 -40°C 以下」と訂正する。

(2) 同第14頁第1行及び第21頁第6行に

「 C_{12} 」とあるを、

「 C_{10} 」と訂正する。

(3) 同第18頁第12行に「 R^1 」とあるを

「 R^2 」と訂正する。

(4) 同第20頁第1行及び第2行に

「 R_{10} 」とあるを、

「 R^2 」と訂正する。

(5) 同第45頁第7行に「 γ_{10} 」とあるを

「 γ_{10} 」と訂正する。

以上